Magazin von Hänle VI. 45. Journal de pharmac. X. 451.)

Natur des Kermes.

Was die Natur des Kermes betrifft, ſo iſt auch Berthier nach ſeinen Verſuchen der Meinung, daß derſelbe kein hydrothionſaures Oxyd ſey, ſondern bloß ein ſehr fein zertheiltes Schwefelſpießglanz, wie Berzelius annimmt. (S. d. o. a. Abhandlung.)

---

## Antimonſalze.

Verhalten des Brechweinſteins gegen Säuren nach Geiger.

In unſerem vorigen Jahresberichte S. 88. haben wir das von Herrn Geiger zur Bereitung des Brechweinſteins vorgeſchlagene Verfahren mitgetheilt. Als Herr Geiger nun kürzlich auch das Verfahren der Londoner Pharmakopöe zur Darſtellung dieſes wichtigen Arzneymittels (Jahresbericht von 1823. S. 89.) ebenfalls prüfte, bemerkte er, daß die bei dieſem Verfahren entſtehende freie Säure der Auskryſtalliſation des Brechweinſteins kein Hinderniß ſey, ohnerachtet die meiſten pharmaceutiſchen Handbücher angeben, daß der Brechweinſtein durch freie Säuren zerſetzt werde, indem ſie ſich mit dem Antimonoxydul verbänden und Weinſtein abſchieden. Herr Geiger unterwarf dieſen Gegenſtand nun einer näheren Prüfung und fand, daß die Auflöſung des Brechweinſteins durch Salz-, Schwefel- und Salpeterſäure zwar getrübt werde, aber durch Abſcheidung gebildeter baſiſcher Antimonoxydulſalze dieſer Säuren, daß Eſſigſäure

aber

aber gar keine Trübung veranlaſſe und in keinem dieſer Fälle Weinſtein ſich regenerire; daß aber wohl die Weinſteinſäure Weinſtein daraus niederſchlage, und daß endlich eine geringe Menge freier Salz-, Schwefel- oder Salpeterſäure bei der Bereitung des Brechweinſteins nicht ſchade, ſondern vielmehr zur Reinigung deſſelben vom Eiſenoxyde u. ſ. w. beitrage, indem dieſe freien Säuren zuerſt die Verbindung des Kali mit Eiſen zerlegen und dann erſt auf den Brechweinſtein wirken. (Magazin von Geiger VII. 256.) Wir werden weiter unten, wo wir von ähnlichen Beobachtungen des Herrn Soubeiran reden werden, auf dieſes Verhalten des Brechweinſteins wieder zurückkommen.

Zuſammenſetzung des Brechweinſteins.

Hinſichtlich der Zuſammenſetzung des Brechweinſteins iſt Herr Dr. Geiger der Meinung, daß derſelbe, mit Zugrundelegung der Analyſen von Göbel und Wallquiſt (S. Arch. B. IX. 96.), aus gleichen Miſchungsgewichten doppelt weinſteinſaurem Antimonoxydul und Antimonoxydulkali beſtehe. Dieſe Annahme iſt nicht unwahrſcheinlich und findet in mehreren metalliſchen Doppelſalzen wohl ihre Analogie, wie ich ähnliches vom baſiſchen ſchwefelſauren Kupfer-Ammoniak (Archiv I. 161. V. 53.) gezeigt habe.

Welche Erſcheinungen bei der Bereitung des Tart. stibiat. mittelſt

Eine andere ſehr intereſſante Abhandlung über den Brechweinſtein hat Herr Soubeiran im Journal de pharmacie X. p. 524. bekannt gemacht, welche insbeſondere die Vorgänge, die bei der Bereitung des gedachten

Vitr. antimon. statt finden.

ten Präparats mittelſt des Vitri antimon. ſich zeigen, aufklärt. — Man nahm gewöhnlich an, daß das Oxyd des Spießglanzglaſes ſich mit dem Weinſtein vereinige und die Sättigung des letzteren durch einen neuen Theil Oxydes vollendet werde, welches ſich während der Operation auf Koſten der Elemente des Schwefelſpießglanzes des Vitri und des Waſſers bilden, indem ein anderer Theil des Oxydes Kermes erzeuge und der Ueberſchuß des Schwefelwaſſerſtoffgaſes entweiche. Die Verſuche des Herrn S. zeigen nun aber, daß durch die Einwirkung des Weinſteins auf das Spießglanzglas nur eine ſehr geringe Menge Schwefelwaſſerſtoff entwickelt werde und das Antimonſulfurid des Vitri kaum zur Bildung des Brechweinſteins beitragen könne; daß aber das Vitrum eine größere Menge Antimonoxydes und eine geringere Menge des Sulfurides enthalte, als wie man gewöhnlich annehme, denn H. S. fand in 1000 Theilen deſſelben

| | |
|---|---|
| Antimonoxydul | 9,15 |
| Antimonſulfurid | 19 |
| Eiſenoxydul | 32 |
| Kieſelerde. | 45 |
| | 1011 |

und es iſt wahrſcheinlich, daß die Vitra des Handels keine ſehr große Abweichungen in ihrer Zuſammenſetzung zeigen werden. Die Wirkung des Vitri auf den Weinſtein beſteht alſo im Weſentlichen darin, daß das Antimonoxyd des erſteren die freie Säure des letzteren ſättige.

Alle

Alle übrigen Erscheinungen sind nur zufällig und hängen von dem geringeren oder größeren Gehalte der Beimischungen des Vitri ab. So ist der Schwefelwasserstoff das Resultat der Zersetzung einiger Theile des Sulfurides, und in dem Maaße, wie dieses sich von dem Oxyde trennt, kommt es mit dem Wasser in dem Zustande der höchsten Zertheilung in Berührung und verbindet sich damit zu Kermes. Die Färbung der Flüssigkeiten rührt vom Eisenoxyde her, welches mit dem Kali ein lösliches Doppelsalz bildet.

Was nun die verschiedenen Methoden betrifft, um das Vitrum zur Bereitung des Brechweinsteins zu ersetzen, so glaubt Herr S., daß die Methode Phillip's (Jahresbericht von 1823. S. 89.) den Vorzug habe, und diese hat er einer genauen Untersuchung unterworfen.

Untersuchung über die Methode von Phillips (Pharmacop. Lond.) und die Erscheinungen, welche sich bei der Befolgung derselben darbieten.

Er beschäftigte sich zuerst damit, die Natur des grauen Pulvers kennen zu lernen, welches durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Antimon entsteht und zur Bereitung des Brechweinsteins nach seiner Vorschrift gebraucht wird. Wird dieses gehörig ausgewaschen und dann in verdünnter Salzsäure aufgelöst: so bleibt metallisches Antimon zurück und ein basisches schwefelsaures Antimonoxydul wird aufgelöst. Dieses schwarze Pulver besteht also aus diesen beiden Theilen.

Wurde das basische Antimonsalz mit Weinstein gekocht, so blieb ein Rückstand von metallischen Antimon und der sehr basischen Sulfate. Die abfiltrirte Flüssigkeit

keit war ſehr ſauer, ſie wurde abgeraucht und mit Alkohol behandelt, dieſer röthete das Lackmus und enthielt ſchwache Spuren von Antimonoxyd und ſchwefelſauren und weinſteinſauren Kali, Weinſteinſäure und Schwefelſäure, während der ungelöſte Theil aus Brechweinſtein beſtand mit ſchwefelſaurem Kali vermiſcht. Dieſes letzte Salz konnte nur entſtanden ſeyn durch Entwickelung einer äquivalenten Menge Weinſteinſäure.

Nach dem Kochen des baſiſchen Sulfates mit Weinſtein enthält folglich die Flüſſigkeit Weinſteinſäure, Schwefelſäure, ſchwefelſaures Kali und Brechweinſtein, oder deſſen Elemente. Nun aber frägt Herr S., wie iſt dies Vorhandenſeyn des Brechweinſteins möglich in einer Flüſſigkeit, welche freie Schwefelſäure enthält, da dieſe die Eigenſchaft beſitzt, eine Auflöſung dieſes Salzes niederzuſchlagen. (Vergl. die oben angeführten Beobachtungen von Geiger). Ein direkter Verſuch löſt dieſe Schwierigkeit auf. Wenn man zu einer Auflöſung des Brechweinſteins etwas Weinſteinſäure hinzufügt und nun verdünnte Schwefelſäure hinzuſetzt, ſo entſteht kein Niederſchlag. Wie aber ſind nun dieſe Stoffe in der Flüſſigkeit vereinigt? Entweder enthält dieſelbe nichts als ſaure Salze, oder Brechweinſtein mit ſauren Salzen, oder endlich Brechweinſtein und freie Säuren. Nach der Zuſammenſetzung des Brechweinſteins und des baſiſchen Antimon-Sulfates iſt es unmöglich, daß die Flüſſigkeit nur ſaure Salze enthalten könne, weil nicht genug Schwefelſäure

vom

vom Antimonoxyd abgegeben wird, um beide Baſen zu ſättigen. Es muß alſo die Flüſſigkeit nothwendig gebildeten Brechweinſtein enthalten, welcher entweder mit ſauren Salzen oder mit freien Säuren darin gemiſcht ſeyn muß. Die möglich ſauren Salze können weder Antimonbiſulfat ſeyn, noch ſaures weinſteinſaures Kali. Die Schwefelſäure löſt das Antimon wenig auf und der Weinſtein würde wegen ſeiner Cohäſion eher aus kryſtalliſiren als der Brechweinſtein. Es müßten alſo Antimonbitartrat und Kalibiſulfat ſeyn, oder auch Sulfat. Ein Biſulfat des Kali kann aber die Flüſſigkeit nicht enthalten, weil der Alkohol nur ein neutrales, mit Brechweinſtein gemiſchtes, aber kein ſaures Sulfat daraus fällt. Es bliebe alſo nur übrig, daß die Flüſſigkeit ſaures weinſteinſaures Antimonoxydul und neutrales Kaliſulfat enthalte. Nun aber enthält die Flüſſigkeit kein ſaures Antimontartrat, wie die Verſuche des Herrn S. zeigen. Es muß alſo angenommen werden, daß in der obigen Auflöſung des Brechweinſteins die Säuren außer Verbindung und im freien Zuſtande vorhanden ſeyn. In dieſem Falle erklären ſich die Erſcheinungen leicht. Es iſt begreiflich, daß die Schwefelſäure in Verhältniſſe ihrer Maſſe dem Weinſtein einen Theil Kali entzieht. Aber die Anziehungskraft der ausgeſchiedenen Weinſteinſäure iſt nicht zerſtört. Sie widerſetzt ſich der Wirkung der Schwefelſäure und es tritt ein Gleichgewicht ein, wenn die Tendenz der Schwefelſäure, ſich mit dem Kali zu verbinden,

durch

durch die der Weinſteinſäure, daſſelbe zurückzuhalten, im Gleichgewicht gehalten wird. Auf dieſe Weiſe iſt es möglich, daß die Flüſſigkeit Brechſtein, ſchwefelſaures Kali und freie Schwefelſäure und freie Weinſteinſäure enthalten könne.

Der Cremor tartari des Handels enthält oft Kalk, und in dieſem Falle verbindet ſich die Schwefelſäure zum Theile mit demſelben, durch die freie Säure wird der entſtandene Gyps aber in Auflöſung gehalten und ſcheidet ſich erſt bei ſtärkerer Concentration der Salzlaugen aus. Da eine zu große Menge freier Säure der Kryſtalliſation des Brechweinſteins ſchaden könnte, ſo möchte es, nach Herrn Pitay, vortheilhaft ſeyn, die nach Abſonderung der erſteren Kryſtalliſationen übrig bleibenden Laugen durch Kalk zu ſättigen.

Die Abhandlung, in welcher Herr S. dieſen Gegenſtand behandelt, enthält noch manche für die Theorie der chemiſchen Verbindungen intereſſante Sachen. Die daraus in Bezug auf die Bereitung des Tart. stibiat. nach Philip's (ſ. auch die Pharmacop. Lond.) hier entnommenen Thatſachen ſind in deutlicher Uebereinſtimmung mit den oben angeführten Verſuchen von Geiger.

---

## Arſenik.

Toxikologiſche Betrachtung.

Die zuverläſſige Entdeckung des Arſeniks in Vergiftungszufällen iſt ein Gegenſtand der höchſten Wichtigkeit, und